

OLÉAGINEUX

Revue générale des corps gras et dérivés



EXTRACTION DU CAROTÈNE DE L'HUILE DE PALME

Procédé I.R.H.O.

par **M. SERVANT** et **M^{lle} ARGOUD**

INGÉNIEUR E.P.C.I.

CHIMISTE A L'I.R.H.O.

Mlle MELLIER a passé en revue ici même les principaux procédés de préparation du carotène à partir de l'huile de palme et en a discuté les avantages et les inconvénients.

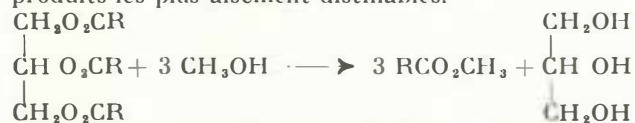
Les procédés par saponification permettent d'utiliser des huiles de provenance indigène à forte acidité et conduisent à des concentrés très riches, titrant jusqu'à 25% en caroténoïdes totaux. Ces concentrés se signalent par une excellente stabilité qui peut être attribuée à la présence de la majeure partie des anti-oxygènes naturels de l'huile de palme.

En contrepartie ils ont souvent une odeur peu agréable due à des traces de solvants et, de toutes façons, à moins de leur faire subir un traitement spécial et suffisamment poussé de désodorisation, leur saveur rappelle celle de l'huile de palme. Enfin, les savons épuisés plus ou moins colorés constituent un sous-produit de faible valeur.

Parmi les procédés d'adsorption chromatographique, le plus récent utilisant les propriétés du noir Norit PC3 permet d'obtenir un extrait caroténé de bonne qualité, mais semble d'une réalisation industrielle assez compliquée.

La distillation moléculaire, technique particulièrement élégante, dont on connaît le succès pour la concentration de la vitamine A des huiles de foie de poissons, n'a pas donné de bons résultats avec les huiles de palme. C'est qu'en effet, d'une part la masse moléculaire du carotène, deux fois plus élevée que celle de la vitamine A, n'est pas suffisamment distincte de celle des triglycérides, et que, d'autre part, ce pigment est particulièrement sensible à la chaleur et à l'oxydation. Aux températures employées dans le cas de l'huile de palme il est partiellement détruit et stéréo-isomérisé. On a donc été amené à transformer la fraction glycéridique de l'huile en un produit beaucoup plus volatil, distillable dans le vide, l'insaponifiable restant dans le résidu.

C'est la méthanolyse, c'est-à-dire la transformation des glycérides en esters méthyliques qui conduit aux produits les plus aisément distillables.



Étant donné l'instabilité du carotène en milieu acide qui se traduit par une dégradation et une isomérisation, on emploie un catalyseur alcalin.

ECKEY [1], le premier, a pris un brevet pour la préparation de concentrés caroténés par alcoololyse suivie de distillation sous vide des esters obtenus.

Nous allons examiner en détail son procédé.

La première phase de la préparation comprend l'alcoololyse d'une huile riche en carotène par un mono-alcool aliphatique ayant moins de 5 atomes de carbone, de préférence le méthanol. La réaction est effectuée à basse température de façon à ne pas modifier la structure des carotènes. Les catalyseurs alcalins, soude, potasse, etc., conduisent à une transformation rapide et pratiquement complète.

L'huile de palme doit être, en principe, neutralisée. Mais on peut aussi traiter directement des huiles brutes, d'acidité moyenne, à condition d'ajouter une quantité d'alcali supplémentaire correspondant à l'acidité libre. On ajoute donc à l'huile, le méthanol contenant en dissolution le catalyseur. En fin de réaction on obtient un mélange d'esters méthyliques gras, de glycérides non transformés, d'alcool en excès, de catalyseur, de glycérine et de savons.

Si l'on a employé un léger excès seulement de méthanol, il se forme deux couches et la glycérine libérée se retrouve presque entièrement dans la phase la plus dense.

Avec des proportions relativement élevées d'alcool de poids moléculaire supérieur, tel que l'isopropanol, le milieu réactionnel est homogène. On peut alors le soumettre directement à la distillation, mais on préfère séparer au préalable la glycérine par décantation et laver à l'eau la couche d'esters. Au cours du lavage certaines précautions doivent être prises pour éviter la formation d'émulsions, étant donné la présence de savons provenant soit de la neutralisation des acides gras par le catalyseur, soit d'une saponification partielle des glycérides et des esters. Aussi, l'auteur recommande-t-il de détruire le catalyseur en ajoutant la quantité équimoléculaire d'acide phosphorique, ou bien encore de l'éliminer, en même temps que la glycérine, par un premier lavage à l'alcool. Les esters sont finalement soumis à une distillation sous vide.

D'après ECKEY, on peut employer à cet effet un appareil à distiller du type courant dans lequel on réalise un vide poussé (0,5 à 0,02 mm. Hg.). L'auteur insiste particulièrement sur la température et la durée de cette opération. A son avis une température de 130° peut être maintenue pendant 15 à 20 h., de 140° pendant 10 h. On pourrait encore chauffer à 150° pendant 2 h. sans observer de décomposition notable du carotène.

Les esters gras distillent, ainsi que tous les composés volatils y compris la glycérine et l'alcool, si ces produits n'ont pas été enlevés par lavage. On récupère les

pigments dans le résidu de distillation. Les pertes sont négligeables, et il n'y a pratiquement pas de destruction du fait du chauffage effectué dans les limites précisées ci-dessus. Voici d'ailleurs un exemple de réalisation.

On chauffe pendant 1 h. à 70°, 1.500 parties d'huile de palme neutre, riche en carotène, avec une solution de 5 parties de soude caustique dans 500 parties de méthanol. Après refroidissement, la glycérine se sépare à la partie inférieure. La couche supérieure formée par les esters méthyliques rouges est lavée en premier lieu avec de l'alcool à 50%, puis ensuite à l'eau seule. Les esters sont séchés par chauffage sous vide, avec injection d'azote, pour être ensuite distillés dans un appareil classique — dont l'orifice de sortie est toutefois suffisamment large pour éviter des chutes de pression — muni d'un dispositif simple assurant une certaine rectification. Le ballon récepteur est relié à une pompe à palettes créant un vide de 4/100 de mm. La température du liquide est élevée progressivement à l'aide d'un bain d'huile.

La plus grande partie des esters passe avant 135° : les moins volatils distillent complètement en maintenant pendant une demi-heure à 140°. La durée totale de l'opération est de 5 heures.

Les caroténoïdes peuvent ainsi être concentrés dans un « résidu » de distillation représentant en poids de 2 à 2,5% des esters gras ; le facteur d'enrichissement par rapport à ces derniers est donc de l'ordre de 40 à 50.

Les esters méthyliques distillés — faiblement colorés — constituent une matière première de choix pour la fabrication de savons blancs.

* * *

Ce procédé a été expérimenté il y a plusieurs années dans nos laboratoires.

Après quelques essais de distillation effectués sur 400 g. d'esters, dans un ballon à distiller sous vide cathodique (Pyrex n° 173), dont on avait raccourci le col, afin de rapprocher le tube à dégagement de la surface d'évaporation, nous avons utilisé un appareil en acier inoxydable de forme très voisine.

Cet appareil, chauffé par un bain d'huile réglé à 150°, permettait de distiller 3 kg., 5 d'esters en 5 h. 30, sous un vide de quelques centièmes de millimètre. Nous avons ainsi préparé des concentrés dont la teneur en caroténoïdes totaux atteignait 7 à 8% en partant d'esters méthyliques titrant 0,16%. Les rendements en carotène à la distillation étaient en moyenne de 85%.

L'analyse chromatographique de ces concentrés a montré qu'ils renfermaient, outre une petite quantité de carotène oxydé, des proportions importantes — mais que nous n'avons pu évaluer avec précision — de stéréo-isomères : en particulier de néo-β-carotène B ou pseudo-carotène α (isomère di-cis). Nous renverrons pour l'étude de ces concentrés à un article de Mlles Löw et ARGOUË [2].

Cette altération ne s'accompagne pas de modifications sensibles du spectre d'absorption dans le

visible [3]. Pour un caroténoïde « all-trans » que l'on suppose entièrement isomérisé en dérivé cis, le maximum principal d'absorption se trouve déplacé de 10 mμ environ. Lorsqu'il s'agit d'un mélange complexe de pigments comme c'est le cas dans l'huile de palme, les nombreuses possibilités d'isomérisation se traduisent par des déplacements des bandes d'absorption moins considérables.

Dans la région ultraviolette du spectre, au contraire, la présence de stéréo-isomères se révèle par l'apparition d'un maximum secondaire, d'ailleurs peu élevé, entre 320 et 380 mμ.

Pour le β-carotène pur, on observe un maximum à 340 mμ (cis peak) et un minimum à 362 mμ. Ce phénomène est atténué pour un mélange de pigments.

Cette isomérisation cis-trans du carotène doit retenir toute notre attention, car l'activité biologique des différents stéréo-isomères est très inférieure à celle du carotène all-trans, forme sous laquelle ce pigment se trouve en majorité dans l'huile de palme.

DEUEL, ZECHMEISTER et coll. [4], qui ont effectué de nombreuses recherches sur les relations existant entre l'activité provitaminique A et la configuration stéréochimique des carotènes, estiment que cette configuration est un facteur d'une aussi grande importance que la structure, en ce qui concerne l'activité biologique.

Le tableau suivant, dans lequel on compare la valeur provitaminique A des stéréo-isomères à celle du β-carotène pur « all-trans » prise comme égale à 100, résume ces considérations.

β-carotène	{	all-trans	100
		néo-U (3-mono cis)	38
		néo-B (3-6 di-cis)	53
α-carotène	{	all-trans	53
		néo-U (9-mono cis)	13
		néo-B (5-9 ou 6-9 di-cis)	16

Ce phénomène de transposition du carotène en dérivés néo, se produit sous l'influence de nombreux facteurs : par exemple, spontanément en milieu solvant, également sous l'action de divers agents chimiques, de la chaleur [5]. Pour ce dernier facteur, il est difficile de dissocier les effets de la durée et de l'intensité du chauffage.

Quoi qu'il en soit, on peut attribuer aux conditions sévères de distillation employées, l'altération importante que subit le carotène au cours de la préparation des concentrés par la méthode que nous venons de décrire et discuter.

* * *

Le procédé de préparation de concentrés mis au point par l'I.R.H.O. [6] utilise également une alcoololyse, mais il évite, pour la distillation, les inconvénients de stéréo-isomérisation signalés plus haut.

Pour diminuer ce risque, il fallait abaisser la température de distillation et réduire le plus possible la durée de chauffage des caroténoïdes. C'est pourquoi nous avons pensé qu'il y avait intérêt à utiliser un appareil à distillation moléculaire (D.M.), à film tombant, ou

de préférence du type centrifuge, fonctionnant sous vide profond. Comme on le sait, il s'agit en fait d'une évaporation à courte distance : quelques centimètres seulement séparent le condenseur de la surface de l'évaporateur [7] [8]. De cette façon, les esters et le résidu ne sont chauffés que pendant un temps très court et à une température nettement inférieure à celle indiquée par ECKEY.

Un essai de distillation dans un appareil à D.M. du type à film tombant fut effectué, dès la fin de 1948, dans un laboratoire d'État, dirigé par un spécialiste des techniques de physique moléculaire, à qui nous avions exposé notre problème.

Les premiers essais sur le plan semi-industriel ont eu lieu en 1951, aux Établissements PINGRIS & MOLLET-FONTAINE, avec un appareil à distillation moléculaire du type centrifuge, dont la mise au point était en cours. Cet appareil permettait d'opérer sur 5 à 6 kg. d'esters.

Ils ont montré que les esters méthyliques distillaient très facilement à une température voisine de 100°, mais qu'il était nécessaire de les recycler, la concentration maximum n'étant pas atteinte en un seul passage.

Mais il n'a pas été possible, à cause des espaces morts relativement importants de cet appareil, de pousser la concentration aussi loin que nous l'aurions désiré ; par contre, le résidu caroténé obtenu ne renfermait pas de pseudo-carotène α .

Une opération analogue effectuée au C.N.R.S. dans le laboratoire de M. PAQUOT a donné des concentrés titrant 7 à 8 % de caroténoïdes totaux.

Une certaine quantité d'esters a fait, d'autre part, l'objet d'essais de distillation par une importante firme américaine spécialisée dans la D.M. et les vitamines. Les conclusions furent très nettes : au cours du traitement, il n'y avait pratiquement ni destruction, ni isomérisation du carotène.

* * *

L'ensemble de ce procédé de préparation de concentré caroténé peut être résumé à l'aide de l'exemple suivant :

L'huile de palme est de préférence séparée, par cristallisation à 19° (par ex.), en deux fractions, l'une liquide à la température ordinaire, et l'autre solide. Cette technique a été proposée il y a quelques années [9], principalement dans le but de fournir une huile de table.

On a constaté que la partie liquide s'enrichissait en pigments : si l'huile entière renferme 0,12 % de caroténoïdes totaux, la fraction liquide titre 0,16 %, soit une augmentation de 33 % environ.

L'alcoololyse que l'on peut effectuer indifféremment sur l'huile de palme entière, ou sur la fraction liquide, neutre ou d'acidité faible, est réalisée dans les conditions suivantes : on agite, pendant 2 h., 100 kg. d'huile neutre, titrant 0,12 % en caroténoïdes totaux, avec 30 kg. de méthanol (ou éthanol) anhydre, contenant en dissolution 2 à 3 % de potasse caustique. Le mélange est maintenu à une température voisine de

40°. Dès que cesse l'agitation, il se forme deux couches nettement distinctes. La phase inférieure, que l'on décante, contient la majeure partie de la glycérine.

Les esters sont lavés à l'eau pour les débarrasser des dernières traces de savons et séchés sous vide à basse température, en atmosphère d'azote.

Cette dernière opération est indispensable, car les faibles quantités d'eau et de méthanol retenues par les esters rendraient impossible la distillation dans un appareil classique de D.M.

Le rendement de la méthanololyse, c'est-à-dire le rapport du poids d'esters au poids d'huile mis en jeu, est voisin de 95 %.

Si l'on considère le carotène, le bilan est légèrement meilleur. D'une part, la couche glycérineuse n'entraîne pratiquement pas d'esters, d'autre part, les solutions de lavage, sont peu colorées. Ajoutons encore, que la petite quantité de pigments qui disparaît au cours de ces traitements est constituée principalement par des xanthophylles plus solubles en milieu alcoolique, c'est-à-dire par des pigments dépourvus d'activité vitaminique. Finalement la teneur en caroténoïdes des esters est égale ou même légèrement supérieure à celle de l'huile de départ.

La distillation s'effectue comme nous l'avons dit dans un appareil à D.M., à une température comprise entre 80 et 100°, sous un vide de l'ordre de 1/1.000 de mm. On recueille d'une part, des esters pratiquement incolores — dont les applications les plus importantes feront l'objet d'une étude prochaine — et, d'autre part, un résidu contenant l'insaponifiable de l'huile de palme en solution (ou en suspension) dans la faible portion d'huile (2 % environ) ayant échappé à la méthanololyse. On obtient 2 kg. d'un concentré à 5,5 %, contenant environ 115 g. de caroténoïdes : le rendement en carotène est supérieur à 95 %.

A partir de ce concentré on prépare du carotène cristallisé, par la méthode habituelle.

Le résidu de la distillation est saponifié par 4 kg. d'une solution alcoolique de potasse, à 60° au maximum, en atmosphère inerte. Le savon est séché, pulvérisé et épuisé par un solvant comme l'essence ou le dichloréthane, etc. On peut également extraire directement la solution de savons. On chasse ensuite le solvant par distillation sous vide. Le nouveau concentré obtenu, qui représente l'insaponifiable de l'huile de palme, titre entre 25 et 30 % de carotène. Il est dissous dans du benzène et précipité par du méthanol. On peut encore effectuer des purifications par chromatographie.

Le carotène cristallisé s'altérant facilement, on le conserve habituellement en ampoule scellée, sous azote, à l'abri de la lumière. Il est souvent présenté sous forme de suspensions dans de l'huile de germe de blé, dont la stabilité est remarquable.

Des échantillons de carotène cristallisé, tel quel (c) ou en suspension dans l'huile de germe de blé (d), ainsi qu'un concentré (b), ont été remis à un laboratoire des U.S.A. spécialisé dans les produits alimentaires, qui a bien voulu en faire l'examen spectrophoto-

TABLEAU I

	a) carotène: spécification U.S.A. pour margarine	b) concentré à 4,6 %	c) carotène cristallisé	d) carotène dans huile de germe de blé
Maximum dans le cyclohexane.....	455 ± 1 µ 483 ± 1 µ	445-450	450-455 µ	455 µ 480
Rapport 483/455 µ.....	0,83-0,89	Inflexion à 465-475	0,83	0,86
Rapport 470/450 µ.....	+++++	0,85	+++++	
Forme générale de la courbe (cyclohexane)	doit correspondre au β-carotène pur	ne correspond pas au β-carotène pur	Diffère légèrement de celle du β-carotène pur	Très semblable au β-carotène pur
Rapport $\frac{E_{450 \mu}}{E_{335}}$ (hexane).....	+++++	3,2	+++++	17,7
Rapport $\frac{E_{455 \mu}}{E_{340}}$	non inf. à 0,15	3,1	13,6	18,3
Rapport $\frac{E_{360 \mu}}{E_{335}}$	+++++	0,86	+++++	1,25
Rapport $\frac{E_{360 \mu}}{E_{340}}$	non inf. à 1	+++++	1,25	1,25
E 1% à 445 et 450 µ (cyclohexane)....	+++++	110,6	+++++	+++++
E 1% à 455 µ (cyclohexane).....	+++++	105,0	1.543	580,8 dans l'huile 1.742 crist.
U.I./gr. (en vitamine A).....	1.600.000	72.870	1.071.000	403.075 1.209.225

métrique, comparé à celui du β-carotène employé pour la vitamiation de la margarine. Nous donnons ci-dessus les résultats de ces analyses.

A la suite de ces résultats encourageants, nous avons effectué un essai semi-industriel avec le concours de la Société L'Alimentation Équilibrée (Commentry) qui dispose d'une installation de distillation moléculaire.

Cette fabrication comprenait les opérations suivantes :

1° La méthanolyse de 364 kg. d'huile de palme (acidité 0,2% — teneur en carotène 0,13%) par agitation, pendant 2 h. 30, à une température de 48-50°, avec 180 litres de méthanol à 4% de potasse. Après repos, on décante la couche inférieure renfermant la glycérine, le catalyseur, le méthanol en excès, des savons, et lave à l'eau les esters à plusieurs reprises.

2° Les esters ont ensuite fait l'objet d'une désodorisation ménagée par la vapeur, afin de les débarrasser des dernières traces de produits volatils, eau et méthanol. Ce séchage pourrait être réalisé dans de meilleures conditions, par exemple, en pulvérisant finement les esters portés à 50° dans une enceinte reliée à une pompe à vide très efficace.

3° Un premier lot de 153 kg. d'esters (à 0,128%) soumis à une distillation entre 80 et 100°, a donné 3 kg., 650 d'un concentré titrant 5,05%, soit 96% du carotène contenu dans les esters. La vitesse horaire de distillation était de 13 kg.

Un deuxième lot d'égale importance a permis d'obtenir successivement : 0 kg. 490 d'un concentré

à 8,6% et 2 kg. 370 d'un deuxième concentré à 6,8%. Ceci correspond à un rendement en carotène voisin de 99%.

Il est intéressant de noter que ces concentrés sont absolument dépourvus d'odeur.

Il est donc démontré que la distillation des esters dans un appareil à D.M. permet de récupérer la quasi totalité du carotène présent dans les esters méthyliques.

* * *

Au cours des nombreuses opérations de méthanolyse que nous avons effectuées sur des huiles de palme d'origines diverses, nous avons remarqué que la stabilité du carotène, vis-à-vis de l'oxygène, n'était pas la même selon qu'il se trouvait dans l'huile brute, l'huile neutralisée ou dans les esters. Dans ce dernier milieu, en particulier, il semble s'altérer de façon très irrégulière, et en général rapidement. Tout se passe comme si les antioxygènes naturels avaient été détruits ou éliminés. Ceci paraît surprenant, car un procédé tout à fait comparable [10], mais antérieur à celui d'Eckey, a été proposé pour la préparation de concentrés de vitamine E ou tocophérol, antioxygène auquel on attribue assez généralement l'excellente stabilité des huiles végétales. C'est d'ailleurs ce brevet qui est à l'origine de nos propres travaux.

On peut remédier facilement à cette instabilité par l'emploi, à très faible dose, d'antioxygènes tels que le NDGA (tableau II).

TABLEAU II

Temps en heures.....	Perte en carotène %			
	2 h.	2 h. 30	3 h. 30	4 h. 30
Huile de palme neutre...	29	64	90	
Esters méthyliques.....	42,3	88,5		
Esters méthyliques + 0,1 % NDGA.....	15,3	20	30	

Mais en étudiant l'influence sur la conservation du carotène de certains traitements appliqués en fin de méthanolyse, nous avons constaté qu'un lavage des esters par une petite quantité d'acide phosphorique ou citrique avait un effet protecteur puissant.

On sait d'ailleurs que ces acides, ajoutés au moment de la désodorisation, améliorent la résistance à l'oxydation des corps gras. On admet qu'ils agissent comme synergistes des antioxygènes naturels ou comme désactivateurs des impuretés métalliques prooxydantes. Ces deux modes d'action peuvent être invoqués, mais plus particulièrement le second, étant donné les teneurs élevées en fer que l'on rencontre souvent dans les huiles de palme après stockage ou transport.

Ainsi que nous l'avons vu, en fin de méthanolyse, le mélange réactionnel se sépare en deux phases. Après avoir décanté la couche glycérineuse inférieure, on lave habituellement à l'eau les esters bruts, jusqu'à disparition d'alcalinité. L'élimination des savons est plus rapide si l'on effectue un premier lavage avec de l'alcool aqueux 50/50.

Ces deux processus conduisent à des esters qui sont fréquemment très sensibles à l'oxydation.

En ajoutant, avant de séparer la couche glycérineuse, une quantité d'acide phosphorique (ou citrique) équivalente au catalyseur alcalin utilisé, et en séparant ensuite par filtration le phosphate formé, on obtient des esters dont le carotène est particulièrement stable. Il en est de même avec des proportions beaucoup plus faibles de ces acides, si on les ajoute aux esters bruts après la première décantation. L'acide neutralise le catalyseur en excès, décompose les savons potassiques dissous dans les esters bruts, ce qui facilite le lavage ultérieur.

Cette amélioration de stabilité permet de résoudre le problème du stockage des esters rouges avant leur distillation et doit conduire à des concentrés d'excellente conservation.

Les stabilités (1) ont été déterminées au moyen du test accéléré de Swift, adapté au cas de la vitamine A [11].

Il consiste à faire passer un courant d'oxygène dans la solution de carotène (dans l'huile ou les esters) chauffée à 97-98° par un bain-marie. Dans ces conditions, la provitamine A, comme la vitamine A, est rapidement détruite : on suit sa disparition par des dosages spectrophotométriques. L'indice de stabilité représente le temps en heures, correspondant à la destruction de la moitié du carotène présent dans l'échantillon analysé.

Dans le tableau III nous donnons les résultats d'une étude comparative de l'influence sur la stabilité du carotène, de divers traitements effectués après décantation de la glycérine.

TABLEAU III

Temps en heures.	Pertes en carotène %					Indice de stabilité
	2	4	5	6	7	
Huile de palme	26	59	76	—	—	3,5
Esters lavés à l'eau.	37	76	—	—	—	3
Esters + acide phosphorique, lavés à l'eau.....	10	20	25	31	35	10
Esters + acide citrique, lavés à l'eau.....	12	33	23	30	37	9,2
Esters lavés à l'eau, + acide phosphorique, lavés à l'eau ..	12	22	24	35	39	9,7
Acide phosphorique ou citrique, 0,6% par rapport aux esters.						

Le procédé de préparation de concentré caroténé par D.M. nous semble le plus intéressant.

Nous avons cependant étudié une variante qui consiste à saponifier les esters contenant en dissolution le carotène, tels qu'on les obtient après séparation de la glycérine, puis à épuiser les savons formés au moyen de solvants volatils, hexane ou dichloréthane par exemple.

Cette technique de saponification des esters a sur les procédés classiques d'extraction par saponification de l'huile l'avantage de permettre la récupération de la glycérine sous une forme très concentrée.

Récupération de la glycérine.

L'alcoolyse alcaline permet d'obtenir directement de la glycérine à peu près anhydre, sans qu'il soit nécessaire de procéder à des opérations coûteuses de concentration. Elle se trouve dans la phase comprenant en outre, l'alcool en excès, une petite quantité d'esters et des proportions plus ou moins importantes de savons suivant les conditions de la réaction : nature et quantités de catalyseur et d'alcool, température, acidité initiale de l'huile.

(1) Nous tenons à remercier ici, M. J. MATET, Directeur Scientifique de l'Alimentation Équilibrée, pour les conseils qu'il nous a donnés.

On ne peut songer à utiliser les méthodes classiques convenant aux lessives glycérineuses de savonnerie sans une dilution préalable, ce qui supprimerait l'avantage dont nous venons de parler.

Nous examinerons rapidement deux brevets récents de la Nopco Chemical Cy [12] dont l'objet est justement le raffinage des glycérines anhydres, obtenues par transestérification des matières grasses.

On ajoute à la glycérine brute un excès d'acide sulfurique ou phosphorique suffisant pour décomposer les savons, neutraliser le catalyseur et même provoquer par chauffage, l'estérification des acides gras libérés.

La glycérine séparée par décantation est neutralisée avec de la baryte ou de la chaux. Elle est ensuite traitée à chaud par du chlorure d'ammonium et

soumise à une filtration afin d'éliminer les dépôts formés. Au cours de ces opérations les ions sulfuriques précipitent à l'état de sulfate alcalino-terreux, et de la soude caustique est libérée. Le chlorure d'ammonium réagit avec l'alcali en donnant du chlorure de sodium et de l'ammoniac. Tous les sels formés sont insolubles dans la glycérine.

En substituant aux oxydes et hydroxydes alcalino-terreux les carbonates correspondants et en employant dans le dernier stade du traitement les chlorures de sodium ou de calcium au lieu du sel d'ammonium, les résultats sont également excellents.

La glycérine obtenue par ce procédé peut alors être purifiée par distillation ou par extraction au moyen de solvant.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] PROCTER & GAMBLE CY - ECKEY. — Brevet américain 2.460.796 (1-2-1949). Brevet anglais 567.682.
- [2] I. LÖW et S. ARGOUT. — Oléagineux (1950), 5, n° 11, p. 629-633.
- [3] ZECHMEISTER, POLGAR. — J.A.O.C.S. (1943), 65, 1522.
- [4] DEUEL, ZECHMEISTER et Coll. — Arch. Biochem. (1945), 7, p. 247. Biochem. J. (1944), 66, p. 1937. Arch. Biochem. (1945), 6, p. 157 ; (1944), 5, p. 107 ; (1946), 10, p. 491 ; (1949), 23, p. 239.
- [5] ZECHMEISTER. — Chem. Rev. (1944), 34, p. 267.
KARRER, JUCKER. — Carotinoïde. Bâle (1948), p. 46.
- [6] I.R.H.O. — B.F. n° 984.531 (10-2-1949). Cert. d'addition 26-7-51.
- [7] Y. RAOUL, P. MEUNIER. — Oléagineux (1950), 5, p. 9-16.
- [8] C. PAQUOT. — Conférence au Centre de Perfectionnement Technique, 23 Mars 1954.
- [9] M. LOURY. — Oléagineux (1947), 2, n° 4, p. 9-11.
- [10] OLWERKE NOURY VAN DER LANDE A.G. — Brevet Hollandais 55.064 (22-10-1940 - 16-8-1943).
- [11] M. DEBODARD, J. MATET, G. NICOLAUX, R.E. STUCKEY. — The measurement of the stability of vitamin A in high potency concentrates. Journ. Pharmacy Pharmacology (1951), 3, p. 631-638.
- [12] NOPCO CHEMICAL CY. — Brevet américain 2.477.610 (15-8-1947) (8-11-1949).
Brevet américain 2.487.611 (15-8-1947) (8-11-1949).

Corps gras d'origine animale

Production de beurre.

Commentant les premiers renseignements de l'année sur la production du beurre, le *Bulletin mensuel : Économie et statistique agricoles* de la F.A.O. note que dans un certain nombre de pays producteurs importants, tels les États-Unis, le Canada, la France, l'Allemagne occidentale et le Danemark, la production du beurre a augmenté en 1954. Elle a au contraire baissé aux Pays-Bas, Norvège et Suède et Nouvelle-Zélande.

Pour l'ensemble du monde le volume des exportations de beurre en 1953 a dépassé d'environ 5% celui de 1952. Les importations de beurre du Royaume-Uni en 1953 ont dépassé de 9% celles de 1952, restant inférieures de 200.000 t. à la moyenne d'avant guerre. Pour les 5 premiers mois de 1954, le progrès a été de 13% sur 1953. L'U.R.S.S. a été le second importateur mondial de beurre. Par contre les importations de beurre de la Belgique, de l'Allemagne occidentale, de l'Irlande et de la Suisse en 1953 sont demeurées inférieures à celles de l'année précédente. On s'attend à voir en 1954 les importations de la France, de l'Allemagne, de l'Irlande et de la Suisse rester inférieures aux précédentes.

A la fin du 1^{er} trimestre 1954 les stocks de beurre canadien dépassaient de près de 60% leur niveau un an plus tôt, ceux de la Nouvelle-Zélande le dépassaient de près de 40% et aux États-Unis les tonnages en entrepôts frigorifiques étaient 2,5 fois ceux de l'année précédente. La hausse du prix du beurre en Grande-Bretagne (24% au-dessus de 1953, 134% au-dessus de 1950) ne permet pas d'entrevoir un développement important

de la consommation, alors que la consommation de 1953 ne représentait que 55% de celle de 1939.

* *

La production mondiale de beurre en 1953, suivant *Olien, Vellen en Zeep*, a été de 4,67 millions de tonnes, ce qui dépasse de 7% les chiffres d'avant guerre. Par tête d'habitant, l'Europe occidentale n'a consommé, en 1952, que 4,6 kg. contre 5,7 avant la guerre et, en 1953, ce chiffre n'a pas non plus été retrouvé. La chute a été plus profonde aux États-Unis : de 7,4 kg. en 1934-38 à 3,9, en 1952, ainsi qu'au Canada : de 14,5 à 9,5 kg. C'est la consommation de margarine qui, en Europe occidentale, a conquis le marché perdu par le beurre, s'élevant de 5,7 kg. avant la guerre à 9 kg. en 1953. En 1953 des progrès ont été marqués par le beurre aux États-Unis, au Canada, au Danemark et en France, confirme la revue hollandaise. Les exportations internationales ont pris également plus d'importance grâce notamment aux achats russes.

Durant les cinq premiers mois de 1954, les Pays-Bas ont enregistré une augmentation de 12% de leur production de beurre par rapport à la même période de 1953. Elle a atteint 122.457 t. On attribue cette croissance à la stabilité des prix désormais libres.

Importations anglaises de saindoux.

A partir du 1^{er} Août 1954, annonce le *Public Ledger*, le Board of Trade britannique a stipulé que les importations de saindoux de la zone sterling étaient autorisées sous le régime de l'Open